

DERWENT-ACC-NO: 1999-604821

DERWENT-WEEK: 200032

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Antimicrobial crystallised glass ceramic goods
for building materials and cooking appliance - has
base material consisting of crystallised glass to
which antimicrobial is adhered

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON ELECTRIC GLASS CO[NIUM]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0082624 (March 13, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 11263629 A	September 28, 1999	N/A
005 C03B 019/06		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 11263629A	N/A	1998JP-0082624
March 13, 1998		

INT-CL (IPC): A01N059/16, A61L002/16 , C03B019/06 , C03C010/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11263629A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Antimicrobial crystallised glass ceramic goods consists of
base material of crystallised glass to which antimicrobial is adhered.

USE - Antimicrobial crystallised glass ceramic goods is used for
building materials such as coverings and internal equipment materials like
table top,
sink, decorative laminated sheet for kitchen, toilet etc. and as
crystallisation glass ware such as plate of cooking appliance, and
microwave
oven.

ADVANTAGE - Antimicrobial glass ceramic goods is excellent in mechanical strength and durability. Beautiful exterior is obtained.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANTIMICROBIAL CRYSTAL GLASS CERAMIC GOODS BUILD MATERIAL COOK

APPLIANCE BASE MATERIAL CONSIST CRYSTAL GLASS
ANTIMICROBIAL ADHERE

DERWENT-CLASS: D22 L01 L02 P34

CPI-CODES: D09-A01C; L01-A08; L01-L01; L01-L04; L02-G;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1520U; 1767U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-176311

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-446088

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-263629

(43)公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 3 B 19/06		C 0 3 B 19/06	D
			A
A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	Z
C 0 3 C 10/00		C 0 3 C 10/00	
// A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	A
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)			

(21)出願番号	特願平10-82624
(22)出願日	平成10年(1998) 3月13日

(71)出願人	000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(72)発明者	俣野 高宏 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
(72)発明者	山崎 博樹 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 抗菌性結晶化ガラス物品

(57)【要約】

【課題】 長期間にわたって優れた抗菌性を有し、建築材料として好適な抗菌性結晶化ガラス物品を提供する。

【解決手段】 結晶化ガラスからなる基材上に、抗菌剤が付着してなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶化ガラスからなる基材上に、抗菌剤が付着してなることを特徴とする抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項2】 基材が、軟化点より高い温度で熱処理すると軟化変形するとともに、表面から内部に向かって結晶を析出する性質を有するガラス小体が融着一体化するとともに結晶化してなる結晶化ガラス板からなることを特徴とする請求項1の抗菌性結晶化ガラス物品。

【請求項3】 基材が、軟化点より高い温度で熱処理すると軟化変形するとともに、ガラス内部に生じる結晶核から結晶が成長する性質を有するガラス板が結晶化してなる結晶化ガラス板からなることを特徴とする請求項1の抗菌性結晶化ガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、外装材、内装材等の建築材料に用いられる抗菌性結晶化ガラス物品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】結晶化ガラス物品は、化学耐久性、機械的強度等の特性に優れ、美しい外観を呈するため、外装材、内装材等に広く用いられているが、近年その用途が広がり、テーブルや洗面化粧台の天板、キッチン周囲の化粧板、トイレブース等にも使用されるようになってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、安全衛生に関する意識の高まりから、建築材料に黴や細菌の発生を防止する機能（いわゆる抗菌性）を付与することが求められており、結晶化ガラス製の建築材料についても、抗菌性を付与することが求められている。

【0004】本発明の目的は、長期間にわたって優れた抗菌性を有し、建築材料として好適な抗菌性結晶化ガラス物品を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の抗菌性結晶化ガラス物品は、結晶化ガラスからなる基材上に、抗菌剤が付着してなることを特徴とする。

【0006】

【作用】本発明の抗菌性結晶化ガラス物品は、ガラス物品表面に付着した抗菌剤の存在によって抗菌性を発揮する。抗菌剤は、90℃以上の耐熱性を有する従来公知の無機系抗菌剤が使用可能であり、例えば金属イオンを溶出する抗菌性粉末（Ag、Cu、Zn、Pb、Hg、Sn等の金属を担持した耐熱性ゼオライト等のセラミックス粉末、Ag、Cu、Zn等を組成中に含むガラス粉末等）や光触媒機能を有する抗菌性粉末（TiO₂粉末等）が使用できる。抗菌剤の付着量の好適な範囲は、0.01～10g/cm²、特に0.01～5g/cm

である。なお抗菌剤が0.01g/cm²より少ないと抗菌効果が小さくなり、10g/cm²より多いと表面の流動性が悪くなり、平滑な表面状態が得られなくなる。

【0007】基材には、軟化点より高い温度で熱処理すると軟化変形するとともに、表面から内部に向かって針状の結晶を析出する性質を有するガラス小体の多数個が、融着一体化するとともに結晶化してなる結晶化ガラス板や、軟化点より高い温度で熱処理すると軟化変形するとともに、ガラス内部に生じる結晶核から結晶が成長する性質を有するガラス板が結晶化してなる結晶化ガラス板が使用できる。前者の結晶化ガラス板には、例えば重量百分率でSiO₂ 40～80%、Al₂O₃ 1～25%、CaO 3～25%、ZnO 0～15%、BaO 0～20%、B₂O₃ 0～15%、Na₂O + K₂O + Li₂O 2～25%、MgO 1～20%、TiO₂ 0～5%、ZrO₂ 0～5%の組成を有し、β-ウオラストナイト、ディオプサイド、デビトライト等の結晶が析出してなる表面結晶化タイプの結晶化ガラスが使用でき、後者の結晶化ガラス板には、例えば重量百分率でSiO₂ 40～60%、Al₂O₃ 10～25%、MgO 0～12%、ZnO 0～12%、MgO + ZnO 3～15%、B₂O₃ 2～15%、Na₂O 4～13%、K₂O 0～5%、CaO 0～5%、BaO 0～5%、TiO₂ 0～5%、ZrO₂ 0～5%、TiO₂ + ZrO₂ 0.5～8%、As₂O₃ 0～1%、Sb₂O₃ 0～1%の組成を有し、フォルステライト及び／又はガーナイトを析出してなる結晶化ガラスや、重量百分率でSiO₂ 40～70%、Al₂O₃ 5～25%、Na₂O 2～16%、CaO 1～20%、TiO₂ 0.5～15%、ZrO₂ 0.1～10%、CaO + TiO₂ + ZrO₂ 4～25%、B₂O₃ 0～15%、P₂O₅ 0～5%、K₂O 0～5%、BaO 0～5%、As₂O₃ 0～1%、Sb₂O₃ 0～1%の組成を有し、主結晶としてジルコノライトを析出してなる結晶化ガラス等の表面結晶化タイプの結晶化ガラスが使用できる。これらの結晶化ガラスは、化学耐久性や機械的強度に優れ、また美しい外観を呈することが可能であり、建築材料用途に好適に使用できるものである。

【0008】次に本発明の抗菌性結晶化ガラスを製造する方法を説明する。本発明の製造方法は下記の4つに大きく分けられるが、これらに限られるものではない。

【0009】第一の製造方法は、まず、軟化点より高い温度で熱処理すると軟化変形するとともに、表面から内部に向かって結晶を析出する性質を有する多数個のガラス小体を多数個用意する。このガラス小体には、例えば重量百分率でSiO₂ 40～80%、Al₂O₃ 1～25%、CaO 3～25%、ZnO 0～15%、BaO 0～20%、B₂O₃ 0～15%、Na₂O

+K₂O+Li₂O 2~25%、MgO 1~20%、TiO₂ 0~5%、ZrO₂ 0~5%の組成を有し、β-ウォラストナイト、ディオプサイド、デビトライト等の結晶を析出する性質を有する表面結晶化タイプの結晶性ガラスが使用できる。なおガラス小体には、小球状、粒状、鱗片状、破碎状、棒状等、種々の形状のものが使用できる。

【0010】次いで、抗菌剤粉末が塗布された型枠内にガラス小体を集積する。ここで抗菌剤粉末は、後の焼成工程での高温に耐えられる無機系抗菌剤を使用することが重要である。このような抗菌剤として、例えば金属イオンを溶出する抗菌性粉末(Ag、Cu、Zn、Pb、Hg、Sn等の金属を担持した耐熱性ゼオライト等のセラミックス粉末、Ag、Cu、Zn等を組成中に含むガラス粉末等)や、光触媒機能を有する抗菌性粉末(TiO₂粉末等)が好適である。抗菌剤粉末は、平均粒径が500μm以下のものを使用することが好ましく、また抗菌剤粉末の塗布量は、型枠表面に対して0.01~10g/cm²、特に0.01~5g/cm²となるように調整することが好ましい。ガラス小体を集積するに当たっては、型枠内に離型材粉末を塗布しておくことが好ましい。この場合、型枠に離型材粉末と抗菌剤粉末を別々に塗布してもよいが、予めこれらを混合して一度に塗布してもよい。なお、抗菌剤粉末を型枠内に塗布する方法に代えて、抗菌剤粉末を含む離型シートを使用してもよい。

【0011】その後、ガラスの軟化点以上の温度で熱処理すると、ガラス小体同士が軟化変形しながら融着一体化するとともに、ガラス小体の表面から内部に向かって結晶が析出する。また型枠に塗布された抗菌剤粉末が、軟化したガラスによって物品表面に固定される。このようにして結晶化ガラス板表面に抗菌剤が強固に付着した結晶化ガラス物品が得られる。なおガラス小体に上記した組成系の結晶性ガラスを使用する場合、焼成は800~1100℃の温度域で行うことが好ましい。

【0012】第二の製造方法は、第一の製造方法と同様に、まず軟化点より高い温度で熱処理すると、軟化変形するとともに、表面から内部に向かって結晶を析出する性質を有するガラス小体を多数個用意する。

【0013】次いで型枠内にガラス小体を集積する。ガラス小体を集積するに当たっては、型枠内に離型材粉末を塗布したり、或いは離型シートを載置しておくことが好ましい。

【0014】続いて集積されたガラス小体上に、抗菌剤粉末を散布する。抗菌剤粉末は、直接散布してもよいが、水、バインダー等と混練してスラリー化し、スプレー等を用いて散布してもよい。なお抗菌剤粉末の散布量は、0.01~10g/cm²、特に0.01~5g/cm²の範囲が好ましい。なお、抗菌剤粉末を散布する方法に代えて、抗菌剤粉末(及び離型剤)が表面に塗布

された型枠をガラス小体上に載置してもよい。

【0015】その後、ガラスの軟化点以上の温度で熱処理すると、ガラス小体同士が融着一体化するとともに結晶化し、また散布された抗菌剤粉末が軟化したガラスによって物品表面に固定される。このようにして結晶化ガラス板表面に抗菌剤が強固に付着した結晶化ガラス物品が得られる。

【0016】第三の製造方法は、まず軟化点より高い温度で熱処理すると軟化変形するとともに、ガラス内部に生じる結晶核から結晶が成長する性質を有するガラス板を用意する。このガラス板には、例えば重量百分率でSiO₂ 40~60%、Al₂O₃ 10~25%、MgO 0~12%、ZnO 0~12%、MgO+ZnO 3~15%、B₂O₃ 2~15%、Na₂O 4~13%、K₂O 0~5%、CaO 0~5%、BaO 0~5%、TiO₂ 0~5%、ZrO₂ 0~5%、TiO₂+ZrO₂ 0.5~8%、As₂O₃ 0~1%、Sb₂O₃ 0~1%の組成を有し、フォールステライト及び/又はガーナイトを析出する性質を有するガラスや、重量百分率でSiO₂ 40~70%、Al₂O₃ 5~25%、Na₂O 2~16%、CaO 1~20%、TiO₂ 0.5~15%、ZrO₂ 0.1~10%、CaO+TiO₂+ZrO₂ 4~25%、B₂O₃ 0~15%、P₂O₅ 0~5%、K₂O 0~5%、BaO 0~5%、As₂O₃ 0~1%、Sb₂O₃ 0~1%の組成を有し、主結晶としてジルコノライトを析出する性質を有するガラス等の体積結晶化タイプの結晶性ガラスが使用できる。

【0017】次いで、抗菌剤粉末が塗布された型枠内にガラス板を載置する。抗菌剤粉末は、平均粒径が500μm以下のものを使用することが好ましく、また抗菌剤粉末の塗布量は、型枠表面に対して0.01~10g/cm²、特に0.01~5g/cm²となるように調整することが好ましい。ガラス板を載置するに当たっては、離型材粉末を型枠内に塗布しておくことが好ましい。この場合、型枠に離型材粉末と抗菌剤粉末を別々に塗布してもよいが、予めこれらを混合して一度に塗布してもよい。なお、抗菌剤粉末を型枠内に塗布する方法に代えて、抗菌剤粉末を含む離型シートを使用してもよい。

【0018】その後、ガラスの軟化点以上の温度で熱処理すると、ガラス板が軟化変形するとともに、ガラス内部に結晶核が生じ、ここから結晶が成長する。また型枠に塗布された抗菌剤粉末が軟化したガラスによって物品表面に固定される。このようにして結晶化ガラス板表面に抗菌剤が強固に付着した結晶化ガラス物品が得られる。なおガラス小体に、上記した組成系の結晶性ガラスを使用する場合、焼成は800~1100℃の温度域で行うことが好ましい。

【0019】第四の製造方法は、第三の製造方法と同様

に、まず軟化点より高い温度で熱処理するとともに、ガラス内部に生じる結晶核から結晶が成長する性質を有するガラス板を用意する。

【0020】次いで型枠内にガラス板を載置する。ガラス板を載置するに当たっては、型枠内に離型材粉末を塗布しておくことが好ましい。

【0021】続いてガラス板表面に抗菌剤粉末を散布する。抗菌剤粉末は、直接散布してもよいが、水、バインダー等と混練してスラリー化し、スプレー等を用いて散布してもよい。なお抗菌剤粉末の散布量は、0.01～10g/cm²、特に0.01～5g/cm²の範囲が好ましい。

【0022】その後、ガラスの軟化点以上の温度で熱処理すると、ガラス板が軟化変形するとともに、ガラス内部に生じた結晶核から結晶が成長する。また散布された抗菌剤粉末が軟化したガラスによって物品表面に固定される。このようにして結晶化ガラス板表面に抗菌剤が強く付着した結晶化ガラス物品が得られる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0024】（実施例1）まず、ガラス小体と抗菌剤粉末を用意した。

【0025】ガラス小体としては、重量%でSiO₂ 60%、Al₂O₃ 6%、CaO 17%、BaO 8%、MgO 2%、Na₂O 5%、K₂O 1.5%、Li₂O 0.5%の組成を有する粒径1～5mmの小球状ガラス（軟化点750℃）を使用した。

【0026】抗菌剤粉末としては、Agを担持させた抗菌性ゼオライト粉末（平均粒径10μm）を使用した。なお抗菌剤粉末は、離型剤粉末（硫酸カルシウム粉末80重量%、酸化亜鉛粉末20重量%）と混合して使用し、その割合は、抗菌剤粉末10重量%、離型剤粉末90重量%とした。

【0027】次に抗菌剤と離型剤の混合粉末を型枠に塗布した。型枠には、内寸が900×600×30mmで、底面部分に石目模様が形成されたムライト製型枠を使用した。また型枠への混合粉末の塗布は、混合粉末1.1kgに対して1000ccの水を添加してスラリーを作製し、スプレー塗布機にて行った。なお塗布量は、型枠表面に対する抗菌剤量が約0.1g/cm²となるように調整した。

【0028】続いてガラス小体を型枠内に集積し、表面をならした。

【0029】その後、1050℃で3時間熱処理することによって、900×600×15mmの大きさを有し、表面に石目模様を有する試料を得た。

【0030】得られた試料について、析出結晶をX線回折法により確認したところ、主結晶としてβ-ウオラストナイトが析出していることが判った。また離型剤と接していた石目模様を有する表面をEPMA分析により観

察したところ、表面に抗菌成分であるAgが存在していることが確認された。

【0031】次に抗菌性について評価した。まず試料を50×50mmに切り出して試験片を得た。次に菌種として大腸菌、黄色ブドウ球菌の2種類を準備し、これらの菌濃度がそれぞれ2×10³/cm²となるように調整したゼラチンをシート状に加工し、滅菌処理後の試験片に各々貼り付けた。その後35℃で48時間培養した後菌数を測定し、生菌が10個未満であったものを良、10個以上であったものを不良とした。この結果、大腸菌、黄色ブドウ球菌ともに生菌が10個未満であり、良好な抗菌性を有していた。

【0032】（実施例2）まず、実施例1と同様にして、ガラス小体を用意した。

【0033】また抗菌剤粉末として、重量%でZnO 40%、B₂O₃ 40%、Na₂O 15%、SiO₂ 4%、Al₂O₃ 1%の組成を有する抗菌性ガラス粉末（平均粒径50μm）を用意した。

【0034】次に、型枠内にガラス小体を集積し、表面をならした。なお型枠には、離型剤粉末（硫酸カルシウム粉末80重量%、酸化亜鉛粉末20重量%）が塗布された内寸が900×600×30mmのムライト製型枠を使用した。

【0035】続いて抗菌剤粉末を、ガラス小体上に篩を用いて均一に散布した。なお散布量は、約0.6g/cm²となるように調整した。

【0036】その後、1050℃で3時間熱処理することによって、900×600×15mmの大きさを有し、光沢のある天然大理石模様を有する試料を得た。

【0037】得られた試料について、析出結晶をX線回折法により確認したところ、主結晶としてβ-ウオラストナイトが析出していることが判った。また抗菌剤が散布された表面をEPMA分析により観察したところ、表面に抗菌成分であるZnが存在していることが確認された。また実施例1と同様にして抗菌性を評価したところ、培養後の生菌数は、大腸菌、黄色ブドウ球菌ともに10個未満であり、良好な抗菌性を有していた。

【0038】（実施例3）まずガラス板及び抗菌剤粉末を用意した。

【0039】ガラス板として、重量%でSiO₂ 53.0%、Al₂O₃ 14.0%、MgO 3.5%、ZnO 4.0%、B₂O₃ 13.0%、Na₂O 5.5%、K₂O 1.3%、CaO 1.0%、TiO₂ 3.0%、ZrO₂ 1.5%、Sb₂O₃ 0.2%の組成を有し、900×900×5mmの大きさのガラス板（軟化点750℃）を用意した。

【0040】抗菌剤粉末としては、Agを担持させた抗菌性ゼオライト粉末（平均粒径10μm）を使用した。

【0041】次に、離型剤粉末（硫酸カルシウム粉末80重量%、酸化亜鉛粉末20重量%）が塗布された内寸

7

が900×900×25mmのムライト製型枠上に、ガラス板を載置した。

【0042】続いて抗菌剤粉末を、ガラス板上に篩を用いて均一に散布した。なお散布量は、約0.1g/cm²となるように調整した。

【0043】その後、900℃で1時間熱処理することによって、900×900×5mmの大きさを有し、光沢のある火造りの表面をもつ試料を得た。

【0044】得られた試料について、析出結晶をX線回折法により確認したところ、フォスフェイト及びガーナイトが析出していることが判った。また離型剤が散布された表面を、EPMA分析により観察したところ、表面に抗菌成分であるAgが存在していることが確認された。また実施例1と同様にして抗菌性を評価したところ、培養後の生菌数は、大腸菌、黄色ブドウ球菌ともに

8

10個未満であり、良好な抗菌性を有していた。

【0045】

【発明の効果】本発明の抗菌性結晶化ガラス物品は、化学耐久性や機械的強度等の特性に優れ、美しい外観を呈することができ、しかも長期間に亘って優れた抗菌性を発揮するため、微や細菌の発生を防止することができる。それゆえ特にテーブルや洗面化粧台の天板、キッチン周囲の化粧板、トイレブース、或いは病院の内装材等、衛生面での配慮が要求される用途に使用される建築材料として好適である。

【0046】なお本発明の結晶化ガラス物品は、上記したような建築材料用途のみに限られるものではなく、スムーストップ型調理器のトッププレート、電子レンジのターンテーブル等その他の結晶化ガラス製品としても使用可能である。